

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-132803

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl.

H01J 11/02

C09K 11/08

C09K 11/59

C09K 11/78

C09K 11/79

C09K 11/80

C09K 11/81

C09K 11/83

(21)Application number : 2001-331855

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.10.2001

(72)Inventor : SUZUKI TERUKI

SHIINKI MASATOSHI

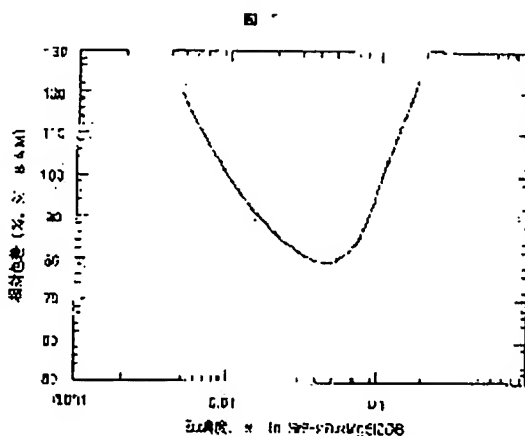
OKAZAKI CHOICHIRO

(54) LIGHT EMISSION DEVICE AND DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a long service life for display devices and light emission devices.

SOLUTION: In these display devices and light emission devices, a blue color phosphor (bivalent europium activated alkaline earth silicate phosphor) having high performance is used in a state of being excited by ultraviolet rays in a vacuum ultraviolet region or low velocity electron beams. The material has the following composition formula:  $(Ae)_3-x(Ae')Si_2O_8:Eu_x$  (Here, Ae or Ae' is composed of at least a kind of an alkaline earth metal, and Ae is chosen from Sr, Ca and Ba, and also Ae' is chosen from Mg and Zn, in addition among them, Ae is desired to include Sr and Ae' to include Mg, and also x is a number in the following range:  $0.01 \leq x \leq 0.1$ ).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-132803

(P2003-132803A)

(43) 公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B 4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	J 5 C 0 4 0
11/59	CPB	11/59	CPB
	CPK		CPK
	CPP		CPP

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-331855(P2001-331855)

(22) 出願日 平成13年10月30日(2001.10.30)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 鈴木 輝喜

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 椎木 正敏

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光装置及びこれを用いた表示装置

(57) 【要約】

【課題】表示および発光装置の長寿命化が希求されている。

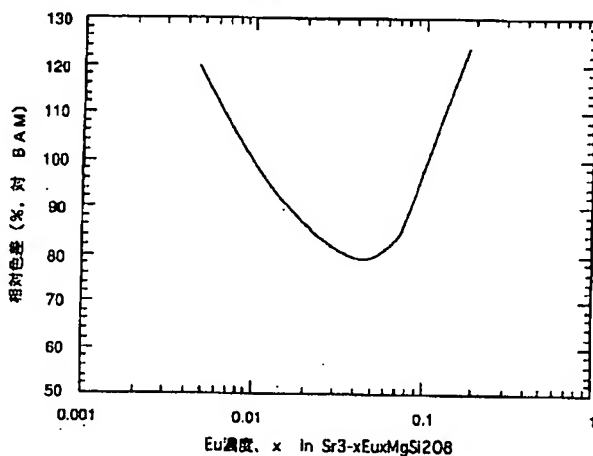
【解決手段】真空紫外領域紫外線および低速電子線励起下において高性能を有する下記組成の青色蛍光体〔2価ユーロビウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体〕を用いる。組成式



(但し、AeはSr、CaおよびBaの中から選ばれた少なくとも1種類の、Ae'はMgおよびZnの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。さらに、この中AeがSr、Ae'がMgの組み合わせが好ましい。また、xは $0.01 \leq x \leq 0.1$ の範囲の数である。)

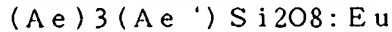
【効果】発光装置、表示装置の寿命を改善できる。

図 1



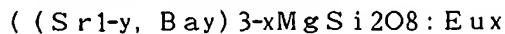
【特許請求の範囲】

【請求項1】次の化学式で示される青色発光2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体を含有する蛍光膜を備えたことを特徴とする発光装置。



(但し、AeはSr, CaそしてBaの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。また、Ae'はMgまたはZnの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。)

【請求項2】前記青色発光2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体が次の組成式で示されることを特徴とする請求項1記載の発光装置。



但し、yは $0 \leq y \leq 1$ である。)

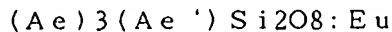
【請求項3】前記青色発光2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体の組成式において、xが $0.01 \leq x \leq 0.1$ の範囲にあることを特徴とする請求項1または2記載の発光装置。

【請求項4】前記表示装置が、間隔を介して対向配置された一对の基板と、前記一对の基板間に形成された、放電により紫外線を発生するガスが封入された放電ガス空間と、前記一对の基板の対向面の夫々に形成された電極と、前記一对の基板の一方の、前記放電ガス空間に接する面に形成された蛍光体層とを有するプラズマディスプレイであることを特徴とする発光装置。

【請求項5】前記蛍光体層のうち赤蛍光体層が、(Y,Gd)B<sub>3</sub>:Eu, (Y,Gd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, (Y,Gd)(P,V)<sub>4</sub>:Euから選ばれた少なくとも一種以上の蛍光体を有しているプラズマディスプレイであることを特徴とする請求項4記載の発光装置。

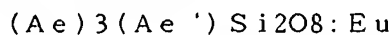
【請求項6】前記蛍光体層のうち緑蛍光体層がZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, (Y,Gd,Sc)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Tb, (Y,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tb, (Y,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, (Y,Gd)<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:Tb, (Y,Gd)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>:Tbから成る群から選ばれた少なくとも一種以上の蛍光体を有しているプラズマディスプレイであることを特徴とする請求項4又は5記載の発光装置。

【請求項7】次の化学式で示される青色発光2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体を含有する蛍光膜を備えた発光装置を有することを特徴とする表示装置。



(但し、AeはSr, CaそしてBaの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。また、Ae'はMgまたはZnの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。)

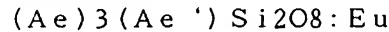
【請求項8】次の化学式で示される青色発光2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体を含有する蛍光膜を備えた平面型希ガス放電蛍光ランプを用いたことを特徴とする表示装置。



(但し、AeはSr, CaそしてBaの中から選ばれた

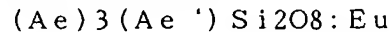
少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。また、Ae'はMgまたはZnの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。)

【請求項9】次の化学式で示される青色発光2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体を含有する蛍光膜を備えた三波長型白色蛍光ランプを用いたことを特徴とする表示装置。



(但し、AeはSr, CaそしてBaの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。また、Ae'はMgまたはZnの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。)

【請求項10】次の化学式で示される青色発光2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体を含有する蛍光膜を備えた電界放射型ディスプレイ装置を用いたことを特徴とする表示装置。



(但し、AeはSr, CaそしてBaの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。また、Ae'はMgまたはZnの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は真空紫外領域(波長:200nm以下)にある希ガス共鳴紫外線または低速電子線により励起されて発光する蛍光体を蛍光膜として備えたプラズマディスプレイ及び電界放射型ディスプレイの技術に係り、発光装置及びこれを用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】表示および発光装置の薄型化傾向に伴い、プラズマディスプレイ装置並びに液晶表示装置そして電界放射型ディスプレイ(FED)装置の高性能化も進行している。プラズマディスプレイ装置は、希ガスを含む微小放電空間での負グロー領域で発生する紫外線(希ガスとしてキセノンを用いた場合は、147nmおよび172nmにある)を励起源として当該放電空間内に配置した蛍光体を発光させることによりカラー表示をする方式である。また、液晶表示装置においては、現在バックライト用として直管型白色蛍光ランプが使用されているが表示画面の輝度向上ならびに環境上の水銀レス化の要請もあり、これらの諸問題を解決する対策として平面型希ガス放電蛍光ランプが開発されており、これには希ガス共鳴線励起用蛍光体が使用される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】プラズマディスプレイ装置、希ガス放電発光装置(蛍光ランプ等)および電界放射型ディスプレイ(FED)装置の性能は蛍光体の性能に依存している部分が多い。現行のPDP用青色蛍光体(BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu 以下BaMと略称す

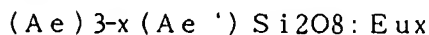
る)については長寿命化、発光効率向上などが望まれている。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】先に本発明者等は電子線用青色蛍光体として、2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体を開発した〔特開昭64-6087、特開平01-167394〕が、真空紫外領域紫外線並びに低速電子線での評価は未検討であった。今般、本蛍光体につき真空紫外領域紫外線並びに低速電子線励起下において良色調かつ高発光効率を有する組成を見出し本発明に至った。

【0005】本発明の蛍光体は、次の組成式で示されることを特徴とする。

#### 【0006】



但し、AeはSr、CaおよびBaの中から選ばれた少なくとも1種類の、Ae'はMgおよびZnの中から選ばれた少なくとも1種類のアルカリ土類元素である。さらに、この中AeがSr、Baを含む組成であり、Ae'がMgの組み合わせが好ましい。また、xは以下の範囲の数である。 $0.01 \leq x \leq 0.1$ として、本発明のプラズマディスプレイ装置、希ガス放電発光装置および電界放射型ディスプレイ(FED)装置は共に上記蛍光体から成る蛍光膜を備えた表示および発光装置である。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明者等は色調が良く、かつ高効率の青色発光2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体を開発し、これを青色成分として用いることに

より、高性能のプラズマディスプレイ装置、希ガス放電発光装置および電界放射型ディスプレイ(FED)装置を得ることができた。

【0008】図1は147nm真空紫外線励起下での蛍光色の等色度座標値(U, V)とNTSC基準青色点との色差を現行蛍光体BAMのそれを100%とした場合の $Sr_{3-x}MgSi_2O_8:Eu_x$ の相対色差のEu濃度依存性を示した。この図からEu濃度(x)が $0.01 \leq x \leq 0.1$ の範囲で現行BAM蛍光体よりもNTSC青色点に近く、色調の良いことが明らかである。また、発光効率はBAMと同等レベルにあり、長寿命でもあった。以下、本発明の実施例を説明する。

【0009】本発明の代表的蛍光体は次のようにして合成される。蛍光体原料としては、炭酸ストロンチウム等のアルカリ土類炭酸塩化合物、炭酸亜鉛等の亜鉛化合物、弗化ユーロピウム等のユーロピウム化合物、酸化珪素等の珪素化合物、塩化アンモニウム等のハロゲン化アンモニウム化合物を用い、これらの各原料を組成式に従って秤量、採取し湿式または乾式で充分良く混合する。この混合物を熔融アルミナルツボ等の耐熱容器に充填し、2回焼成を行う。初めの焼成は空气中、800℃で行い、2回目は5%水素混合窒素ガス雰囲気中で1250℃の温度で焼成する。この焼成物は粉碎後、水洗、乾燥を行ない本発明の青色発光蛍光体を得る。

【実施例1】表1に蛍光体の組成および相対発光色差を示した。

#### 【0010】

【表1】

表1

試料番号	蛍光体組成	相対発光色差(%、147nm励起)
1	$Sr_{2.99}Eu_{0.01}MgSi_2O_8$	99%
2	$Sr_{2.98}Eu_{0.02}MgSi_2O_8$	86%
3	$Sr_{2.97}Eu_{0.03}MgSi_2O_8$	82%
4	$Sr_{2.95}Eu_{0.05}MgSi_2O_8$	80%
5	$Sr_{2.90}Eu_{0.10}MgSi_2O_8$	98%
比較試料	$Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$	100%

このうち試料4の蛍光体は次のように合成した。即ち、下記原料、 $SrCO_3$ :4.385g、 $MgCO_3$ :0.907g、 $SiO_2$ :1.00g、 $Eu_2O_3$ :0.053g、 $NH_4Cl$ :0.022gを充分に良く混合した後、この混合物を熔融アルミナルツボ等の耐熱容器に充填し、空气中800℃で、次いで5%水素混合窒素ガス雰囲気中1250℃の温度で焼成する。この焼成物は粉碎後、水洗、乾燥を行ない青色発光蛍光体を得た。147nm真空紫外線励起下での同蛍光体の蛍光色の等色度座標上での値(U, V)とNTSC基準青色点との色差を現行蛍光体BAMのそれを100%とした場合のこの試料4の相対色差は80%である。これは現行BAMよりもNTSC基準青色点に近く、良色調である

ことを示している。同様に試料1, 2, 3および5の蛍光体を合成した。これらの蛍光体の相対色差はそれぞれ99, 86, 82そして87%と良い値を示した。以上の結果を当該蛍光体の相対色差のEu濃度(x)依存性として示したのが図1である。この図から明らかにEuの有効範囲は $0.01 \leq x \leq 0.1$ であることがわかる。なお、このEu濃度範囲の蛍光体の発光輝度はBAMとほぼ同等のレベルにある。

【実施例2】先に述べた原料を用い、同様な合成プロセスに従い表2に記載したCa, Sr, Ba, そしてMgまたはZnで一部置換した蛍光体(試料6~20)を合成した。これらの蛍光体はいずれも147nm紫外線励起下で高発光輝度を有するものであることがわかった。

【実施例３】青色蛍光膜を構成する青色蛍光体として本発明による２価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体（表１及び２に示す組成）を用いてプラズマディスプレイ

プレイパネル（ＰＤＰ）を作製した。

【００１１】

【表２】

表２

試料番号	蛍光体組成	相対発光強度(%, 147nm励起)
6	Sr2.87Ca0.1Eu0.03MgSi2O8	100%
7	Sr2.96Eu0.03Mg0.99Zn0.01Si2O8	100%
8	Sr2.87Ca0.1Eu0.03Mg0.99Zn0.01Si2O8	103%
9	Ca2.9Eu0.1MgSi2O8	100%
10	Ca2.4Ba0.5Eu0.1MgSi2O8	105%
11	Sr2.8Ba0.1Eu0.1MgSi2O8	100%
12	Sr2.4Ba0.5Eu0.1MgSi2O8	110%
13	Sr1.9Ba1.0Eu0.1MgSi2O8	115%
14	Sr0.9Ba2.0Eu0.1MgSi2O8	115%
15	Ba2.9Eu0.1MgSi2O8	110%
16	Sr2.4Ba0.5Eu0.1Mg0.99Zn0.01Si2O8	115%
17	Sr2.3Ba0.5Ca0.1Eu0.1Mg0.99Zn0.01Si2O8	115%
18	Sr2.48Ba0.5Eu0.01MgSi2O8	100%
19	Sr2.45Ba0.5Eu0.05MgSi2O8	105%
20	Sr2.3Ba0.5Eu0.2MgSi2O8	110%
比較試料	Ba0.9MgAl10O17:Eu0.1	100%

本実施の形態のような面放電型カラーＰＤＰのＰＤＰでは、例えば、表示電極（一般に、走査電極と呼ぶ。）に負の電圧を、アドレス電極と表示電極に正の電圧（表示電極に印加される電圧に比して正の電圧）を印加することにより放電が発生し、これにより、表示電極と表示電極との間で放電を開始するための補助となる壁電荷が形成される（これを書き込みと称する。）この状態で表示電極と表示電極との間に、適当な逆の電圧を印加すると、誘電体（及び保護層）を介して、両電極の間の放電空間で放電が発生する。放電終了後、表示電極と表示電極とに印加する電圧を逆にすると、新たに放電が発生する。これを繰り返すことにより継続的に放電が発生する（これを維持放電又は表示放電と呼ぶ）。

【００１２】本実施の形態のＰＤＰは、背面基板上に、銀などで構成されているアドレス電極と、ガラス系の材料で構成される誘電体層を形成した後、同じくガラス系の材料で構成される隔壁材を厚膜印刷し、ブラストマスクを用いて、ブラスト除去により、隔壁を形成する。次に、この隔壁上に、赤、緑、青の各蛍光体層を該当する隔壁間の溝面を被覆する形で、順次ストライプ状に形成する。

【００１３】ここで、各蛍光体層は、赤、緑、青に対応し、赤蛍光体粒子４０重量部（ビヒクル６０重量部）、緑蛍光体粒子３５重量部（ビヒクル６５重量部）、青蛍光体粒子３５重量部（ビヒクル６５重量部）とし、それぞれビヒクルと混ぜて蛍光体ペーストとし、スクリーン

印刷により塗布したあと、乾燥及び焼成工程により蛍光体ペースト内の揮発成分の蒸発と有機物の燃焼除去を行って形成する。なお、本実施の形態で用いた蛍光体層は、中央粒径が３μmの各蛍光体粒子で構成されている。

【００１４】また、各蛍光体の材料は、赤蛍光体は(Y,Gd)B03:Eu蛍光体とY2O3:Eu蛍光体１：１の混合物であり、緑蛍光体はZn2SiO4:Mn蛍光体である。

【００１５】次に、表示電極、バス電極、誘電体層、保護層を形成した前面基板と、背面基板をフリット封着し、パネル内を真空排気した後放電ガスを注入し封止する。本実施の形態のＰＤＰは、そのサイズが３型で一画素のピッチが１０００μm×１０００μmである。次に、実施例１及び２で形成した各蛍光体を用いて、赤、緑光体は同一の材料を使用し、各蛍光体層２５に充填したプラズマディスプレイ装置を作製し、初期輝度及び寿命特性を調べた。このパネルは青色蛍光体のみを２価ユーロピウム付活アルミニウム・マグネシウム蛍光体に換えて製作した従来品に比較して色調がよく、かつ高輝度で長寿命を有するものであった。初期輝度は、表２の各蛍光体に関し記載した相対発光強度が得られ、いずれも比較試料である２価ユーロピウム付活アルミニウム・マグネシウム蛍光体と同等以上の結果が得られた。また寿命性能でも、すべての蛍光体（表１及び表２に示すすべての組成）が、比較蛍光体を上回る結果を示した。また、この実施例では赤及び緑の蛍光体に関し、

て、詳細な検討結果を示していないが、以下に示す各組成の蛍光体でも同様にPDPを作製することができる。

【0016】赤蛍光体では、 $(Y,Gd)B_3O_3:Eu$ 、 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ 、 $(Y,Gd)(P,V)O_4:Eu$ のいずれか一種以上の蛍光体を含む場合が可能である。また、緑蛍光体は、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $(Y,Gd,Sc)_2SiO_5:Tb$ 、 $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Tb$ 、 $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y,Gd)_3B_3O_6:Tb$ 、 $(Y,Gd)_2PO_4:Tb$ の群から選ばれた一種以上の蛍光体を含む場合が可能である。さらに、ここに示していない蛍光体との組合せも適用できる。

【実施例4】青色蛍光体として本発明による2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体(表1に示す組成)を、緑色蛍光体として2価マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体を、そして赤色蛍光体には3価ユーロピウム付活酸化イットリウム・ガドリニウム蛍光体を用いて希ガス(キセノンガス)放電白色蛍光ランプを製作した。このランプは青色蛍光体のみを2価ユーロピウム付活アルミン酸バリウム・マグネシウム蛍光体に換えて製作した従来品に比較して高発光効率かつ長寿命を有するものであった。

【実施例5】青色蛍光体として本発明による2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体(表2に示す組成)を、緑色蛍光体として2価マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体を、そして赤色蛍光体には3価ユーロピウム付活酸化イットリウム・ガドリニウム蛍光体を用いて平面型希ガス(キセノンガス)放電白色蛍光ランプを製作した。このランプは青色蛍光体のみを2価ユーロピウム付活アルミン酸バリウム・マグネシウム蛍光体に換えて製作した従来品に比較して高発光効率かつ長寿命を有するものであった。

【実施例6】ここでは、まず蛍光膜を形成するガラス基

板の内面に均一な透明電極を形成した。次に、青色蛍光膜を構成する青色蛍光体として本発明による2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体(表1及び表2に示す組成)を、緑色蛍光膜を構成する緑色蛍光体として2価マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体を、そして赤色蛍光膜を構成する赤色蛍光体として3価ユーロピウム付活酸化イットリウム・ガドリニウム蛍光体を順次形成した。このガラス基板と微少な電子線源が作り込んであるもう一つのガラス基板を合わせて封着し、真空排気後に10型の電界放射型ディスプレイ(FED)パネルを製作した。このパネルは従来の青色蛍光体のみを2価ユーロピウム付活アルミン酸バリウム・マグネシウム蛍光体に換えて製作したFEDパネルより高効率、かつ長寿命の特性を示した。このパネルを用いて、表示パネルを構成し、テレビ、ビデオ、自動車などのディスプレイシステムとして使用したところ、良い表示品質が得られることを確認した。上述の通り、真空紫外領域紫外線および低速電子線励起下において効率の高い青色蛍光体[2価ユーロピウム付活アルカリ土類珪酸塩蛍光体]を希ガス放電表示・発光装置、または電界放射型ディスプレイ(FED)装置に用いることにより、高効率化を実現できた。

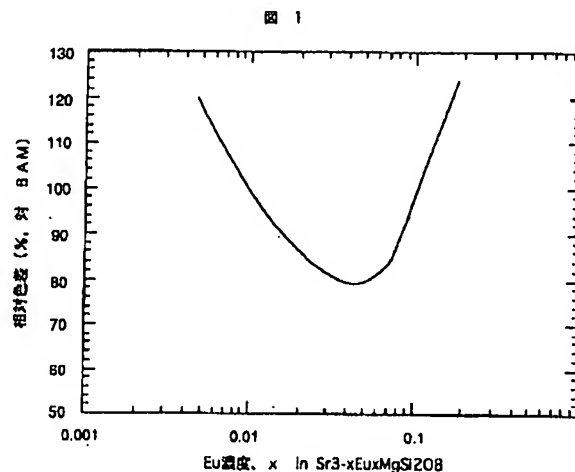
【0017】

【発明の効果】本発明の発光装置及び表示装置は高輝度で長寿命である。

【図面の簡単な説明】

【図1】147nm真空紫外線励起下での蛍光色の等色度座標値(U,V)とNTSC基準青色点との色差を現行蛍光体BAMのそれを100%とした場合の $Sr_{3-x}MgSi_2O_8:Eu_x$ の相対色差のEu濃度(x)依存性を示した図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード (参考)
C 0 9 K 11/59	C P R C P W C Q A	C 0 9 K 11/59	C P R C P W C Q A
11/78		11/78	
11/79		11/79	
11/80		11/80	
11/81		11/81	
11/83		11/83	

(72)発明者 岡崎 暢一郎	F ターム (参考)
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株	4H001 CA04 CA05 XA05 XA08 XA12
式会社日立製作所日立研究所内	XA13 XA14 XA15 XA20 XA21
	XA23 XA30 XA31 XA38 XA39
	XA56 XA64 YA25 YA58 YA63
	YA65
	5C040 FA10 GG08 JA12 KB03 MA03
	MA05